



# Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères

Vincent Verney

## ► To cite this version:

Vincent Verney. Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères. Rhéologie, 2011, 20, pp.6.  
hal-01151205

**HAL Id: hal-01151205**

**<https://hal.science/hal-01151205>**

Submitted on 12 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères

Vincent Verney

*Clermont Université, Université Blaise Pascal, CNRS - Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,  
63177 Aubière*

**Résumé :** En présence d'air et sous l'action de divers stimuli, des réactions d'oxydation se produisent au sein de la matière et provoquent le vieillissement des matériaux organiques. Au tout début de l'oxydation, les modifications chimiques qui accompagnent ce processus sont peu importantes, mais elles peuvent déjà avoir des répercussions fortes sur les propriétés physiques. D'une manière générale, les chaînes macromoléculaires vont être sujettes soit à des coupures de chaînes, soit à des recombinaisons, mais plus généralement les deux processus coexistent de façon concomitante ou chronologique. S'il peut être assez facile de mettre en évidence les coupures de chaînes par un indicateur chimique comme la mesure de l'apparition d'un groupe carbonyle (par spectroscopie infrarouge), la recombinaison des chaînes qui peut aller jusqu'à la réticulation l'est beaucoup moins car le seul indicateur chimique sera une liaison carbone-carbone. Rajoutons à cela que les techniques d'analyse chimique ont une plage de sensibilité de l'ordre du % alors que l'on doit mesurer des changements de l'ordre du ‰ ! L'utilisation de la rhéologie et en particulier de mesures viscoélastiques à l'état fondu est alors d'un intérêt scientifique majeur pour mettre en évidence et quantifier l'oxydation et ses conséquences en terme d'évolution moléculaire.

**Mots-clé :** Rhéologie, Oxydation, Coupure de chaîne, Réticulation

[Abridged English version on last page]

## 1. Introduction

En présence d'oxygène et de stimuli externes (radiations UV, température...), la matière organique vieillit [1-4]. Après l'étape primaire qui consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène (Fig. 1), des réactions radicalaires s'enclenchent au sein de la matière, qui vont conduire à des espèces intermédiaires instables comme les radicaux peroxydes  $\text{POO}^\circ$  qui vont eux-mêmes se stabiliser sous une forme plus stable, les peroxydes  $\text{POOH}$  ou  $\text{POOP}$  [2]. Ces peroxydes sont assez stables dans des conditions d'ambiance douce mais ils peuvent eux-mêmes se décomposer sous l'action de la lumière ou de la chaleur dès que les conditions d'exposition deviennent plus contraignantes. De nouveau radicaux ( $\text{PO}^\circ$  et  $\text{OH}^\circ$ ) sont générés qui eux-mêmes vont propager et terminer de nouvelles réactions radicalaires dans la matière. Dans le cas des polymères, le groupement P est une chaîne macromoléculaire de degré de polymérisation variable (en général de l'ordre du millier d'unités monomères). La fixation d'un groupement peroxyde le long de cette chaîne va donc induire une modification chimique de l'ordre de 1‰ en concentration. Si ce peroxyde se décompose et provoque par exemple une coupure de chaîne, la masse moléculaire de la dite chaîne va être divisée par un facteur 2 et donc la viscosité résultante sera divisée elle-même d'un facteur au moins 10 ( $\eta_0 = K M_w^{3,4}$ ).

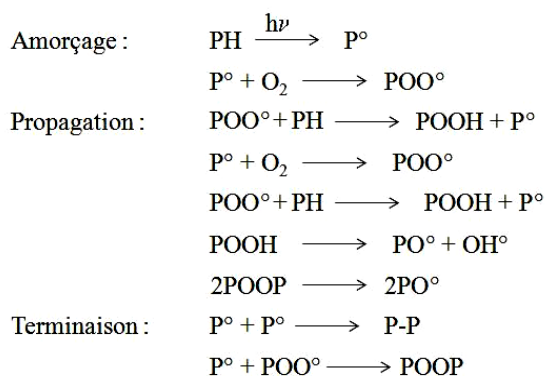


Figure 1. Mécanisme d'oxydation photochimique des polymères.

Le but de cet article est de montrer l'intérêt de mesures viscoélastiques à l'état fondu pour mettre en exergue et quantifier la compétition entre les mécanismes de coupures et de recombinaisons de chaînes qui existent au cours de l'oxydation des polymères.

## 2. Expérimental

Les mesures viscoélastiques ont été réalisées avec un spectromètre mécanique ARES (TA Instruments), en géométrie plan-plan et en mode balayage en fréquence à température constante. Des plans de 8 et de 25 mm ont été utilisés suivant le polymère étudié. Les résultats viscoélastiques obtenus seront présentés principalement sous la forme de diagramme dans le plan complexe (partie imaginaire = f(partie

réelle)), pour avoir une vision claire de l'évolution moléculaire. Cette représentation présente l'avantage d'être une représentation linéaire (et non logarithmique) et d'offrir une vision amplifiée du comportement basses fréquences (zone terminale) où les effets de structure sont les plus manifestes.

Quatre polymères ont été étudiés :

- un polypropylène isotactique provenant d'une synthèse directe de laboratoire et donc exempt de tout stabilisant ;

- un copolyester Polybutylène-adipate-co-téréphthalate (PBAT), commercialisé par BASF sous la référence Ecoflex® ;

- un polysoprène 1.4 cis et un polyisoprène 1.4 trans (Sigma-Aldrich).

Les échantillons de chaque polymère ont été exposés aux radiations UV, soit :

- en conditions d'exposition accélérée [3]. Les échantillons (des films d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sont placés sur un carrousel rotatif dans une enceinte d'irradiation Sepap 1224 (Atlas). Les irradiations ont été réalisées à 60°C pendant des durées variables ;

- en conditions d'exposition naturelle. Les échantillons sont placés sur un rack, face au sud et inclinés à 45°. Les paramètres d'irradiation (intensité, température...) sont alors les paramètres climatiques.

- enfin, en conditions accélérées UV in-situ au cours de la mesure viscoélastique (Fig. 2). Pour cela, une géométrie spéciale a été utilisée. Les plateaux de mesure sont alors en quartz et la lumière rentre dans la cellule par l'intermédiaire d'un miroir. On peut alors contrôler l'intensité lumineuse par la puissance de la source.

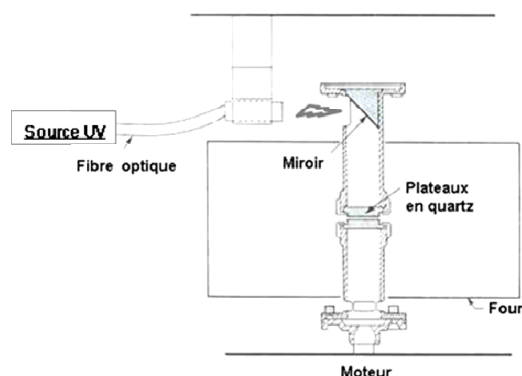


Figure 2. Cellule viscoélastique d'irradiation UV in-situ.

On peut aussi contrôler le spectre d'irradiation en changeant la lampe source. Deux lampes sources ont

été utilisées, une lampe Hg/Xe et une lampe Xenon. Un filtre peut aussi être placé juste avant le miroir pour couper toutes les radiations de longueur d'ondes inférieures à 350 nm. La source est une source Hamamatsu (LV6). Les irradiations ont là aussi été réalisées à 60°C [5].

### 3. Résultats

#### 3.1 Coupures de chaînes : cas du polypropylène

Les films de polypropylène ont été exposés en conditions accélérées à 60°C pendant des temps de 0h40 à 8h15 et en conditions naturelles au cours du mois de juillet 2000.

La Figure 3 montre la représentation à 180°C dans le plan complexe, à différents temps de vieillissement, des évolutions de la composante imaginaire  $\eta''$  en fonction de la composante réelle  $\eta'$  de la viscosité dynamique complexe  $\eta^*(\omega)$  :

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad (1)$$

avec  $\omega$  la pulsation de la fréquence ( $\omega = 2 \pi N$ ) et  $i$  le nombre imaginaire tel que  $i^2 = -1$ .

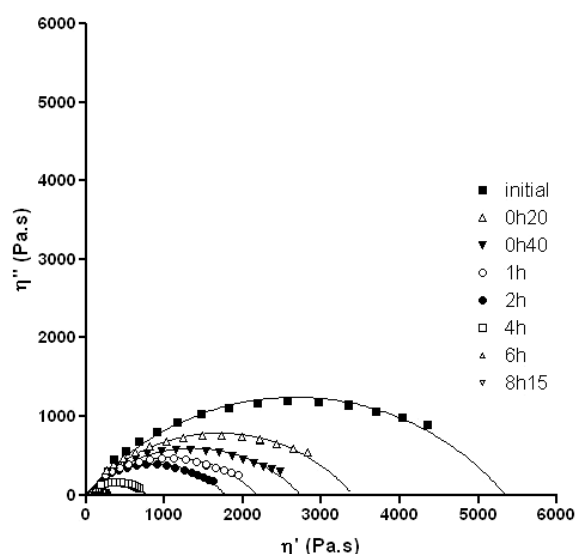


Figure 3. Représentation à  $T = 180^\circ\text{C}$  de l'évolution du comportement viscoélastique dans le plan complexe de différents échantillons de PP vieillis en conditions accélérées.

Il apparaît très clairement que le mécanisme de coupures de chaînes est bien le phénomène majoritaire dans le cas du polypropylène. On observe alors une chute de la viscosité newtonienne d'un facteur d'environ 30 pour le temps d'irradiation le plus long ( $t = 8\text{h}15$ ).

Si l'on pose l'équation d'état d'un modèle de Maxwell généralisé [6] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + i\omega\tau_0^{1-h}} \quad (2)$$

avec  $\eta_0$  la viscosité newtonienne,  $h$  le paramètre de distribution des temps de relaxation ( $0 < h < 1$ ) et  $\tau_0$  le temps moyen de relaxation, il est possible de calculer ces paramètres par régression non-linéaire des variations de  $\eta''$  avec  $\eta'$ .

Les résultats précédents sont traduits en fluidité dynamique complexe  $\Phi^*(\omega)$  [7]. Rappelons que la fluidité dynamique complexe est la complaisance de la viscosité dynamique complexe :

$$\Phi^*(\omega) = 1/\eta^*(\omega) \quad (3)$$

Ainsi :

$$\Phi(\omega) = \Phi'(\omega) + j \Phi''(\omega) \quad (4)$$

$$\Phi'(\omega) = \frac{\eta'(\omega)}{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} \quad (5a)$$

$$\Phi''(\omega) = \frac{\eta''(\omega)}{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} \quad (5b)$$

En partant de l'équation (2), on peut montrer que :

$$\Phi'(\omega) = \Phi_0 + tg\left(\frac{h\pi}{2}\right) \Phi''(\omega) \quad (6)$$

Si l'on trace  $\Phi'$  en fonction de  $\Phi''$ , on doit obtenir une droite de pente  $tg(h\pi/2)$  et qui coupe l'axe des ordonnées en  $\Phi_0 = 1/\eta_0$

La Figure 4 montre les variations de la composante réelle avec la composante imaginaire de la fluidité dynamique complexe pour tous les échantillons, quel que soit le type de vieillissement. Sur cette figure, on peut déjà signaler qu'une heure de vieillissement artificiel correspond à peu près à 30 heures d'exposition naturelle (dans les conditions climatiques du moment de l'exposition = été 2000). On remarque de plus que toutes les droites obtenues sont parallèles, ce qui signifie que le paramètre  $h$  est constant au cours de l'oxydation, ce qui suppose que l'on a très peu de variation de la polydispersité ( $M_w/M_n$ ) [8].

Le mécanisme de photo-oxydation du polypropylène a été largement étudié [9-11]. Du fait de la présence d'un carbone tertiaire, ce polymère s'oxyde facilement, avec fixation de groupements peroxydes sur ce carbone tertiaire. La décomposition de ces peroxydes conduit à des coupures de chaînes par le mécanisme de  $\beta$ -scission, avec apparition d'une fonction carbonyle en bout de chaîne [11]. En spectroscopie infrarouge, l'apparition de bandes d'absor-

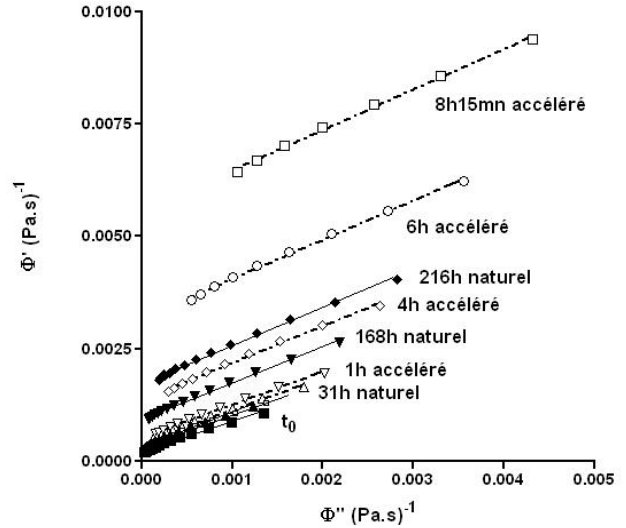


Figure 4. Variation de  $\Phi'$  en fonction de  $\Phi''$  à  $T = 180^\circ\text{C}$  ; les symboles et les lignes pleins correspondent au vieillissement naturel et les clairs au vieillissement accéléré.

ption dans les zones  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  (fonctions hydroxyles) et  $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  (fonctions carboxyles) est significative de l'oxydation du polymère.

La Figure 5 montre les variations de la viscosité newtonienne (déterminée précédemment) en fonction de l'absorbance à  $1710\text{ cm}^{-1}$  (mesurée par spectroscopie infrarouge).

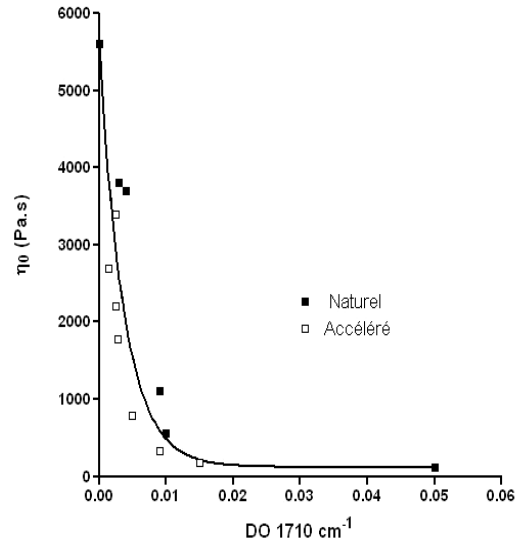


Figure 5. Variation de la viscosité newtonienne avec la densité optique mesurée à  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Les points (que ce soit en vieillissement accéléré ou naturel) se placent sur une courbe unique qui montre que le groupement carbonyle est bien un indicateur de la coupure de chaîne. De plus, ce résultat prouve que la technique d'accélération ne modifie pas le mécanisme d'évolution et est donc totalement représentative du vieillissement en conditions naturelles.

### 3.2 Recombinaisons-réticulations : cas du copolyester PBAT

La même méthodologie a été appliquée au copolyester PBAT Ecoflex<sup>®</sup>. Des irradiations en conditions d'exposition accélérées (SEPA 1224 à 60°C) et naturelles (été 2010) ont été réalisées. Les variations obtenues sont reportées en Figure 6.

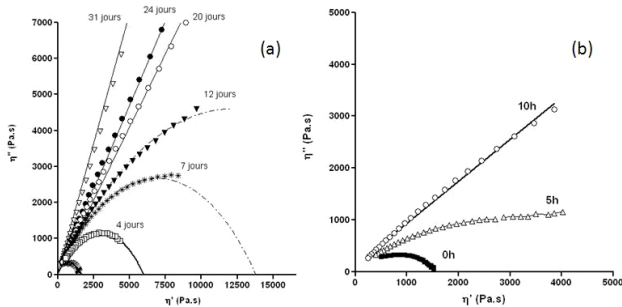


Figure 6. Représentation de  $\eta''$  en fonction de  $\eta'$  à  $T = 140^\circ\text{C}$  pour de l'Ecoflex<sup>®</sup> vieilli : (a) en conditions d'exposition naturelle de 4 à 31 jours, (b) en conditions accélérées de 0 à 10 heures.

Pour les temps d'exposition courts ( $t < 12$  jours en naturel et  $t < 5$  h en accéléré), on a encore la variation en arc de cercle dans le plan complexe mais, dès que les temps d'exposition augmentent, on arrive à des variations linéaires de  $\eta''$  en fonction de  $\eta'$  [7]. Un tel comportement est caractéristique d'un polymère réticulé car le fait d'avoir une relation linéaire entre  $\eta''$  et  $\eta'$  traduit en fait que :

$$\tan \delta = \text{cte}, \quad \forall \omega \quad (7)$$

Ainsi, dès 20 jours d'exposition en conditions naturelles (et dès 10 heures en accélérées), les chaînes macromoléculaires sont totalement connectées les unes aux autres pour former un réseau de réticulation dont la densité est proportionnelle à la valeur de la pente de la droite obtenue [12].

Winter et Chambon [13-14] ont montré que, dans le cas de la réticulation des polymères, les modules de conservation et de perte pouvaient être représentés par des lois en puissance de la fréquence :

$$G'(\omega) \approx A \omega^{n'} \quad (8a)$$

$$G''(\omega) \approx B \omega^{n''} \quad (8b)$$

Si l'on trace les variations de  $n'$  et de  $n''$  en fonction du temps, alors le point de croisement où  $n' = n''$  correspond au point de gel [12-15]. La Figure 7 montre de telles variations. Le point de gel est obtenu pour environ 15 heures d'exposition en conditions accélérées et d'environ 25 jours en conditions naturelles. Les valeurs des exposants au point de gel sont caractéristiques de la densité du réseau et

la même isovaleur  $n \approx 0,40$  est trouvée, tant en conditions naturelles qu'en conditions accélérées, ce qui montre là encore la représentativité de l'accélération vis-à-vis du vieillissement naturel dans le cas de la réticulation.

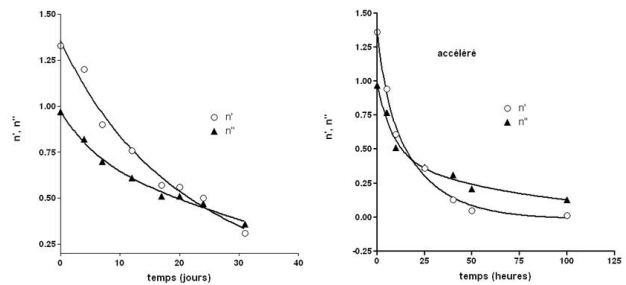
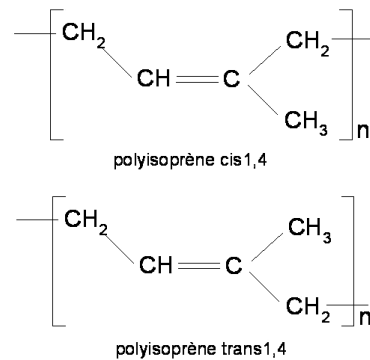


Figure 7. Valeur des pentes terminale ( $n'$  et  $n''$ ) des évolutions des modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence.

### 3.3 Combinaison coupures de chaînes/réticulation : cas du polyisoprène

Dans certains cas, la nature chimique du polymère fait que l'on peut avoir une réactivité forte tant vis-à-vis des scissions de chaîne que des recombinaisons/réticulations. C'est par exemple le cas du polyisoprène, qui contient dans sa structure chimique à la fois un carbone tertiaire et des insaturations très sensibles vis-à-vis de l'oxydation [16-17] :



Ces deux polymères ont été irradiés grâce à la cellule viscoélastique d'irradiation in-situ (Fig. 2). Les mesures ont été réalisées en isotherme et en mode multiwave au cours d'un balayage en fonction du temps (une fréquence fondamentale (1 rad/s) et cinq harmoniques), en mode illumination (intensité UV constante).

La Figure 8 montre les évolutions de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps d'irradiation. Pour les deux polymères, on a dans un premier temps une augmentation de  $\tan(\delta)$  avec le temps. Une fois le maximum de  $\tan(\delta)$  atteint, les courbes diminuent et convergent pour devenir indépendantes de la fréquence, ce qui traduit une réticulation des matériaux. La première partie de la courbe correspond

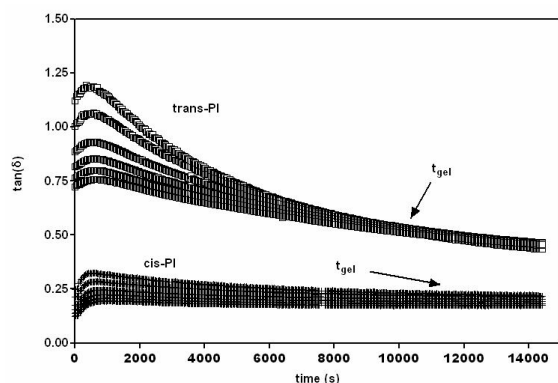


Figure 8. Evolutions de la tangente de l'angle de perte avec le temps d'irradiations à  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , polyisoprène cis et trans

à une augmentation de la mobilité moléculaire et l'on peut attribuer cela à la prédominance du mécanisme de coupures de chaînes sur celui de leurs recombinaisons. La seconde partie montre que le temps de gel et les valeurs de  $\text{tg}(\delta)$  au point de gel sont très différents pour les structures cis et trans du polyisoprène, alors que ces deux polymères ont des caractéristiques moléculaires proches, seule diffère leur microstructure chimique [16-17].

Ce résultat montre qu'aux temps courts la coupure des chaînes prédomine, alors qu'aux temps longs c'est la réticulation qui l'emporte. Nous avons montré de plus que la balance coupures/réticulation dépendait fortement du spectre d'irradiation. En effet, si l'on place un filtre coupe bas (qui coupe les longueurs d'onde inférieures à 350 nm) dans le faisceau, alors seul le mécanisme de réticulation demeure.

#### 4. Conclusions

Le comportement viscoélastique linéaire des polymères est complètement influencé par leur structure moléculaire, en particulier pour la zone terminale du spectre de relaxation. L'utilisation de la spectrométrie mécanique permet d'apporter un éclairage nouveau sur la nature et la chronologie des événements qui se produisent au cours de l'oxydation des matériaux organiques. En particulier, cela permet de quantifier à la fois les coupures et les pontages des chaînes macromoléculaires et leur compétition, mais aussi leur chronologie quand elle existe. La très forte sensibilité des relations structure (moléculaire) – propriétés (physiques) permet d'analyser les évolutions moléculaires dès les étapes primaires du mécanisme d'oxydation. Bien entendu, le couplage entre l'analyse de l'évolution chimique avec celle de l'évolution physique apporte une plus-value pour la compréhension des réactions chimiques d'oxydation et de leurs conséquences.

#### Références

- [1] D. Feldman, Polymer weathering: photo-oxidation, *J. Polym. Environ.*, 10, 163-173 (2002).
- [2] N.C. Billingham, Degradation, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley (2002).
- [3] N.S. Allen, Recent advances in the photo-oxidation and stabilization of polymers, *Chem. Soc. Rev.*, 15, 373-404 (1986).
- [4] M. Edge, Infrared spectroscopy in analysis of polymer degradation, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley (2006).
- [5] V. Verney, S. Commereuc, Molecular evolution of polymers through photoageing: a new UV in situ viscoelastic technique, *Macromol. Rapid Comm.*, 26, 868-873 (2005).
- [6] M.T. Shaw, W.J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley (2005).
- [7] V. Verney, A. Michel, Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity, *Rheol. Acta*, 28, 54-60 (1989).
- [8] V. Verney, A. Michel, Influence de la polydispersité sur le comportement rhéologique à l'état fondu du polypropylène, *Rheol. Acta*, 24, 627-631 (1985).
- [9] D.J. Carlsson, A. Garton, D.M. Wiles, Initiation of polypropylene photo-oxidation. 2. potential processes and their relevance to stability, *Macromol.*, 9, 695-701 (1976).
- [10] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, J. Verdu, Effect of temperature on the photo-oxidation of polypropylene films, *Polym. Deg. Stab.*, 60, 137-143 (1998).
- [11] A. Tidjani, Photo-oxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 2497-2503 (1997).
- [12] S. Commereuc, V. Verney, New insights into crosslinking of elastomers through photo-oxidation, *Polym. Deg. Stab.*, 78, 561-569 (2002).
- [13] H.H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.*, 30, 367-382 (1986).
- [14] H.H. Winter, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G'-G''$  crossover? *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1698-1702 (1987).
- [15] S. Commereuc, S. Bonhomme, V. Verney, J. Lacoste, Photo-oxidation of polyoctenamer: viscoelastic assessment of gel formation, *Polymer*, 41, 917-923 (2000).
- [16] M.A. Rodrigues, M.-A. De Paoli, The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber, *Europ. Polym. J.*, 21, 15-23 (1985).
- [17] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, Photo-oxidation of polyisoprene, *Polym. Deg. Stab.*, 32, 51-69 (1991).

**[Abridged English version]****Rheology, oxidation and polymer aging**

Exposed to the atmosphere and under the action of various stimuli, oxidation reactions occur inside the macromolecular matter and cause the aging of organic materials. At the beginning of oxidation, the chemical changes accompanying this process are weak, but they can already have strong impacts on the physical properties. Usually, the macromolecular chains will be subject to chain-scissions or to chain-recombinations but generally these two processes coexist concurrently or chronologically. If it can be fairly easy to identify chain-scissions by a chemical indicator such as the formation of a carbonyl group (which can be measured by infrared spectroscopy), chain-recombination leading to cross-linking is much more difficult to assess because the chemical indicator will then be a carbon-carbon chemical bond. Let us add to this that the chemical analysis techniques have a sensitivity range of the order of %, while one must be able to measure changes in the order of ‰ ! The use of rheology, in particular through melt viscoelastic measurements, is then of a major scientific interest to identify and quantify the oxidation and its consequences in terms of molecular evolution.